

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年7月20日 (20.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/075684 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 10/40 (2006.01)  
H01M 4/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300343
- (22) 国際出願日: 2006年1月13日 (13.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-007401 2005年1月14日 (14.01.2005) JP  
特願 2005-377954  
2005年12月28日 (28.12.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電  
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-  
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大  
字門真 1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村岡 芳幸

(MURAOKA, Yoshiyuki). 中嶋 琢也 (NAKASHIMA,  
Takuya). 神月 きよみ (KOZUKI, Kiyomi). 永山 雅敏  
(NAGAYAMA, Masatoshi).

(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒  
5718501 大阪府門真市大字門真 1006番地 松下電  
器産業株式会社内 Osaka (JP).

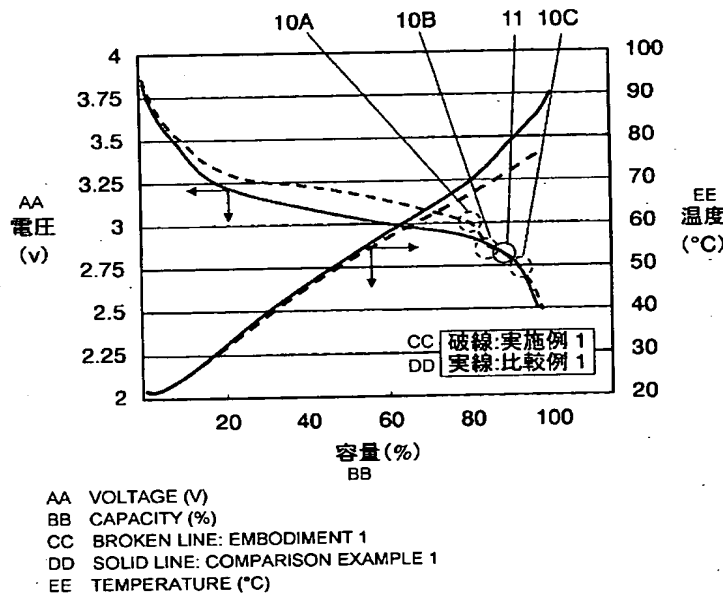
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising an anode using as an active material compound oxides capable of occluding/releasing lithium ions, a cathode, a separator, and an electrolyte consisting of a non-aqueous solvent. The discharge curve at constant-output discharging of this battery has at least two step-form inflexion points in a region ranging from 5% to 20% of a discharge capacity at a discharging terminal obtained during a period between a discharging start voltage in a fully charged state and a discharging end voltage.

[続葉有]

WO 2006/075684 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 非水電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活性物質とする正極と、負極と、セパレータと、非水溶媒からなる電解液とを含む。この電池の定出力放電時の放電曲線は、満充電状態での放電開始電圧から放電終了電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点を2つ以上有している。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池

## 技術分野

- [0001] 本発明は、大電流放電が可能で、高容量であり、さらにサイクル特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

## 背景技術

- [0002] 非水電解質二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られるため、近年、移動体通信機器、携帯電子機器などのモバイル機器の主電源として利用されている。また近年、自動車搭載用や大型工具のDC化の要望に対して、大電流放電が可能で軽量、小型の非水電解質二次電池が要望されている。
- [0003] これらの要望に対して、非水電解質二次電池は内部の直流抵抗が大きいために、大電流放電を行った際にジュール発熱が増加し電池の温度が上昇する。一般的に非水電解質二次電池に用いられている電解液の非水溶媒は、約90℃を超えると沸騰もしくは分解する成分を含む。したがって、充放電中に電池温度が90℃を超えるようなサイクルを繰り返すと、急激に充放電容量が減少する。このような課題に対し、種々の検討がなされている。
- [0004] 電池の内部抵抗は、電池反応に係る反応抵抗と、電解液やセパレータに由来する抵抗と、集電抵抗とに分けられる。このうちの集電抵抗を低減するために、正極、負極と外装部品との接続部の構造を検討して電池の直流抵抗を低減する取り組みが例えば特開平11-233148号公報に開示されている。この取り組みは電池のジュール発熱を抑制することを目的としている。電力(出力)は電流と電圧との積である。そのため電動工具のように定出力放電によって高出力を得ようとする機器では、放電末期に急速に電圧が低下した場合、放電率(放電電流)が大きくなる。放電末期の電圧低下は正極材料に起因するため、上記のように直流抵抗を低減する試みは、この場合直接的な効果を示さない。
- [0005] また電池表面に温度センサを設置し、電池表面温度が設定値以上になった際に、機器の作動を停止する制御を取り入れる提案が例えば、特開2004-179085号公

報に開示されている。しかしながら非水電解質二次電池には、電解液の他に、高温下で発熱を引き起こす材料として、例えば、放電末期の正極活物質などの材料が含まれている。すなわち、正極活物質を低い電位まで放電すると発生する反応熱が大きくなる。したがって、上記の制御において、制御設定温度を高く見積もった場合には、電池が過熱状態となる可能性がある。逆に制御設定温度を低く見積もった場合には、放電容量が極端に低下する。

- [0006] また平均放電電圧の領域が異なる2種類の正極活物質を用いることで、放電末期の急激な電圧低下を抑制する提案が例えば、特開平9—180718号公報に開示されている。このような正極活物質を用いた例では、電動工具のように大電流で放電する場合に以下の課題を生じる。すなわち、放電末期に、正極電位の低下によって電池電圧を放電終了電圧に到達させたいにもかかわらず、実際には負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達する。そのため、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が過熱状態となる。これを回避するためには、正極側の不可逆容量を負極側の不可逆容量よりも大きくする必要があるので、設計容量が低下する。

#### 発明の開示

- [0007] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、特に、電動工具などの大電流放電が要求される用途において、放電末期の発熱を根本的に抑止しつつ、高容量化が可能な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。本発明の非水電解質二次電池は、正極と負極と正極と負極とに介在するセパレータと非水溶媒を含む電解液とを有する。正極はリチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活性物質とする。負極もまたリチウムイオンを吸蔵放出可能である。この電池の定出力放電時の放電曲線は、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点を2つ以上有している。このような構成とすることにより、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和した非水電解質二次電池が得られる。また、本発明の非水電解質二次電池の正極は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合し

て活物質として用いている。そして平均放電電圧の最も低い正極活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されている。このような構成とすることにより、ステップ状の変曲点を有する放電曲線を実現して、放電末期の電圧低下を緩やかにするとともに放電末期の電流増加も緩やかになる。そのため大電流放電時の電池の急激な温度上昇を緩和された非水電解質二次電池が得られる。

#### 図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図1は本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の断面図である。  
[図2]図2は本発明の実施例と比較例の放電に伴う放電電圧と温度との変化を示す図である。

#### 符号の説明

- [0009] 1 負極  
1A 集電体  
1B 合剤層  
1C リード  
2 正極  
2A 集電体  
2B 合剤層  
2C リード  
3 セパレータ  
4 電池缶  
5 封口板  
5A ガスケット  
5B 電流遮断用薄板  
6 絶縁板  
10A, 10B, 10C, 11 変曲点

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0010] 図1は本発明の実施の形態による非水電解質二次電池の一例である円筒型電池の断面図である。この電池では、負極1と、正極2と、この両者に介在して直接接触を

防ぐセパレータ3とを捲回して構成した電極体が電池缶4に収納されている。また非水溶媒を含む電解液(図示せず)が負極1、正極2、セパレータ3に含浸している。電池缶4の開口部は封口板5によって塞がれて、密閉型の電池が構成されている。

- [0011] 負極1は、集電体1Aと、集電体1A上に設けられ負極活物質を含む合剤層1Bと集電体1Aに接続されたリード1Cとを有する。合剤層1Bに含まれる活物質としては、リチウムの吸蔵放出が可能な炭素材料、結晶質、非結晶質金属酸化物などが用いられる。炭素材料としては、コークスやガラス状炭素などの難黒鉛化性炭素材料、結晶構造が発達した高結晶性炭素材料の黒鉛類などが挙げられる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、および活性炭などが挙げられる。中でも不可逆容量の少ないものを用いたほうが、本発明の趣旨に沿っているのが好ましい。
- [0012] 合剤層1Bは負極活物質と結着剤と溶媒とを混合して得られたペーストを集電体1A上に塗布し、乾燥することで得られる。必要に応じてカーボンブラックなどの導電剤をペーストに添加してもよい。また乾燥後に圧延してもよい。結着剤としては、通常この種の電池に用いられている公知の結着剤を用いることができる。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴムなどが挙げられる。集電体1A、リード1Cは銅やニッケルなどの金属で構成することができる。
- [0013] 正極2は、集電体2Aと、集電体2A上に設けられ正極活物質を含む合剤層2Bと、集電体2Aに接続されたリード2Cとを有する。合剤層2Bは正極活物質と結着剤と溶媒とを混合して得られたペーストを集電体2A上に塗布し、乾燥することで得られる。必要に応じてカーボンブラックや黒鉛などの導電剤をペーストに添加してもよい。また乾燥後に圧延してもよい。結着剤としては、負極1と同様の材料を適用できる。集電体2A、リード2Cはアルミニウムやステンレス鋼、チタンなどの金属で構成することができる。
- [0014] 電解液は非水溶媒に支持塩を溶解することで得られる。非水溶媒には、比較的誘

電率が高く、負極2を構成する黒鉛により分解されにくいエチレンカーボネート(以下、ECと称する)、エチルメチルカーボネート(以下、EMCと称する)あるいはジメチルカーボネート(以下、DMCと称す)などを主溶媒として用いる。特に負極2に黒鉛材料を用いる場合、主溶媒としては、ECを用いることが好ましいが、ECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物を用いることも可能である。また、プロピレンカーボネート(以下、PCと称する)は、黒鉛材料と反応性があるものの、主溶媒としてのECやECの水素原子をハロゲン元素で置換した化合物などに対して、その一部を第2成分溶媒で置換することによってより良好な特性が得られる。さらに、非水溶媒には低粘度溶媒を併用して、導電率を向上させて電流特性を改善し、リチウム金属との反応性を低下させて安全性を改善することが好ましい。

- [0015] 一方、支持塩としては、非水溶媒に溶解し、イオン伝導性を示すリチウム塩であれば特に限定されることはなく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{C}_{2n} + 1\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBr}$ などを使用できる。特に、支持塩として $\text{LiPF}_6$ を用いることが好ましい。これらの支持塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を混合して用いることも可能である。
- [0016] 電池缶4の材質としては、鉄、ニッケル、ステンレス、アルミニウム、チタンなどを使用できる。電池缶4には、電池の充放電に伴う電気化学的な非水電解液による腐食を防止するために、メッキなどが施されていてもよい。
- [0017] 以上のように構成された非水電解質二次電池を作製する際には、まず、上述のようにして得られる帯状の負極1と帯状の正極2とを、例えば微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ3を介して積層する。その後、長手方向に多数回捲回して得られる渦巻型の電極体を作製する。次に、底部に絶縁板6が挿入されており、内側にニッケルメッキが施されている鉄製の電池缶4に、この電極体を収納する。そして負極1から集電するために、リード1Cの一端を電池缶4に溶接する。これにより、電池缶4は負極1と導通し、非水電解質二次電池の負極側端子となる。また、正極2から集電するために、リード2Cの一端を、電流遮断用薄板5Bを介して封口板5と電氣的に接続する。電流遮断用薄板5Bは、電池内圧に応じて電流を遮断する。これにより、封口板5は正極2と導通し、非水電解液二次電池の正極側端子となる。

- [0018] そして、支持塩を非水溶媒に溶解させて調製した電解液を電池缶4の内部に注入した後に、封口板5を電池缶4の開口部に挿入する。そして封止材を塗布した絶縁性樹脂からなるガスケット5Aを介して電池缶4をかしめることにより、封口板5が固定された円筒型の非水電解質二次電池が作製される。
- [0019] なお、この非水電解質二次電池は、上述のように電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置である電流遮断用薄板5Bが設けられているのが好ましい。
- [0020] 次に、合剤層2Bに含まれる正極活物質について述べる。この非水電解質二次電池の定出力放電時の放電曲線は、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域に、ステップ状の変曲点を2つ以上有している。ここで、ステップ状の変曲点とは、2つの相の間で放電機構が切り替わる境界を示す点、あるいは放電末期で電圧降下の傾きが大きくなる点を意味する。
- [0021] このような放電曲線は、正極活物質を以下のように構成することで実現できる。正極活物質は、少なくとも2種類以上の平均放電電圧の異なるリチウム複合酸化物を混合して得られる。すなわち、正極2は活物質としてリチウム複合酸化物である第1活物質と、リチウム複合酸化物であり第1活物質より平均放電電圧の低い第2活物質とを正極活物質として少なくとも含む。そして第2活物質の容量が活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されている。このような構成とすることにより、ステップ状の変曲点を有する放電曲線が実現される。このような放電特性により放電末期の電圧低下が緩やかになる。その結果、放電末期の電流増加も緩やかになり、大電流放電時の電池の急激な温度上昇が緩和される。以上のように作製された非水電解質二次電池の内部温度は、より正確に温度センサで確認できるため、充放電の制御が容易になって電池の長寿命化が可能となる。
- [0022] このような活物質の組み合わせとして  $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$  と  $\text{LiMnO}_2$  の組み合わせや  $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$  と  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  の組み合わせなどが考えられる。ここで、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは3d遷移金属) で表される組成物Aを第1活物質とし、平均放電電圧が2V～3Vである  $\text{LiMnO}_2$  を第2活物質として組み合わせることにより、放電末期の電圧低下を

最も緩やかにすることができ、電池の急激な温度上昇を最も緩和することができる。

- [0023] さらに、 $\text{Li MO}_2$  (Mは3d遷移金属)で表される組成物Aにおいて、 $0.9 \leq x \leq 0.98$ を満たすことが望ましい。xが0.9未満の場合には、正極の理論容量低下に追従して設計容量が著しく低下する。またxが0.98を超える場合には、正極の不可逆容量が低下して、負極電位の上昇によって放電終了電圧に到達することになり、正極の放電電圧による電圧制御の効果が得られず放電末期に電池が加熱される。
- [0024] さらに、 $\text{LiMnO}_2$ の重量比は、活物質全体の2%以上、20%以下であることが望ましい。 $\text{LiMnO}_2$ の重量比が2%未満の場合には、放電終了電圧である3.0V~2.5Vにおいて急激な電圧低下を緩和する効果が十分に得られず、その結果として放電末期に電池が発熱する。また、 $\text{LiMnO}_2$ の重量比が20%を超える場合には、 $\text{LiMnO}_2$ の増加に伴う放電平均電圧の低下が顕著になるため、十分なエネルギー密度が得られない。しかも定電力放電の場合、放電平均電圧の低下に伴い放電電流が増加する。これによって発生するジュール熱が増加して電池が加熱される。この好ましい添加量は平均放電電圧の最も低い活物質に $\text{LiMnO}_2$ 以外の材料を用いた場合も同様である。
- [0025] さらに、組成物Aのうちの1つが $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_z \text{Co}_{1-y-z} \text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )、または $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Al}_z \text{Co}_{1-y-z} \text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.15 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.04 \leq z \leq 0.17$ )であることが好ましい。またこれらを混合して用いてもよい。このような材料を組成物Aとして用いることにより、さらに放電末期の放電電圧の低下が緩やかになり、急激な電流上昇に伴う電池の発熱が緩和される。
- [0026] なお、本発明に係る非水電解質電池は、上述のように電解質として非水電解液を用いた非水電解質二次電池に限定されず、電解質としてゲル状の電解質を用いることも可能である。また、本発明に係る非水電解質二次電池では、円筒型、角型、コイン型、ボタン型など、その形状については特に限定されず、また、薄型、大型など、何れの大きさとしてもよい。
- [0027] 次に、本発明の実施の形態における非水電解質二次電池において、正極の活物質の材料組成を変えた実施例について詳細に述べる。
- [0028] (実施例1)

正極活物質として以下の組成物Aの粉末90重量部と組成物Bの粉末10重量部とを用いた。組成物Aには、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合し、900℃で10時間焼成して得られた $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ を用いた。組成物Bには、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{NiO}$ と $\text{MnO}_2$ とを混合し、900℃で10時間焼成して得られた $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた。これらの活物質合計100重量部と、導電剤としてアセチレンブラック2.5重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合した。さらにこの混合物をカルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストを集電体2Aである厚さ0.03mmのアルミ箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.1mm、幅52mm、長さ1800mmの正極2とした。

[0029] 負極活物質としては、メソフェーズ小球体を2800℃の高温で黒鉛化したもの(以下メソフェーズ黒鉛と称す)を用いた。これに固形分として1重量%のスチレン-ブタジエンゴムエマルジョンと、固形分として1重量%のヒドロキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ0.02mmの銅箔の両面に塗着し、乾燥後圧延して厚さ0.1mm、幅57mm、長さ1860mmの負極1とした。

[0030] 正極2にはアルミニウム製のリード2Cを、負極1には銅製のリード1Cをそれぞれ取り付けた。その後、厚さ0.025mm、幅60mm、長さ4000mmのポリエチレン製セパレータ3を介して渦巻状に巻回して電極体を構成した。これを直径26.0mm、高さ65mmの電池缶4に挿入した。電解液としては、ECとEMCとDMCとを10:10:80の体積比で混合した溶媒に1.25mol/dm<sup>3</sup>の濃度に $\text{LiPF}_6$ を溶解したものを用いた。この電解液を電池缶4内に注入した電池内部の中心部に温度センサを設置して封口し、公称容量2.5Ahの電池を作製した。これを実施例1の電池とした。

[0031] (実施例2)

正極活物質として以下の組成物Aの粉末90重量部と組成物Bの粉末10重量部とを用いた。組成物Aには、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合して900℃で10時間焼成して得られた $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ を用いた。組成物Bには、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{NiO}$ と $\text{Al}_3\text{O}_4$ とを混合して900℃で10時間焼成して得られた $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ を用いた。これ以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例2の電池とした。

[0032] (実施例3)

正極活物質として以下の組成物Aの粉末90重量部と組成物Bの粉末10重量部とを用いた。組成物Aには、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ とを混合し900℃で10時間焼成して得られた $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ を用いた。組成物Bには $\text{LiMnO}_2$ を用いた。 $\text{LiMnO}_2$ は水酸化リチウム( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ )とマンガンナイト( $\gamma\text{-MnOOH}$ )とを99℃以上の温度で湿度17.05(kg-水蒸気/kg-乾燥空気)以上になるように水蒸気を飽和させた空気雰囲気中に3時間放置することによって得た。これ以外は実施例1と同様の電池を作製した。これを実施例3の電池とした。

[0033] (実施例4～6)

実施例3の組成物Aを、それぞれ $\text{Li}_{0.85}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.90}\text{CoO}_2$ および $\text{Li}_{0.98}\text{CoO}_2$ としたこと以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例4～6の電池とした。

[0034] (実施例7～9)

実施例3において、組成物Aの重量部： $\text{LiMnO}_2$ の重量部を98:2、95:5、80:20としたこと以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例7～9の電池とした。

[0035] (実施例10、11)

実施例3において、組成物Aとしてそれぞれ、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ を用いた。これらの材料は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{NiO}$ と $\text{MnO}_2$ とを、配合比を変えて混合し900℃で10時間焼成して得た。これ以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例10、11の電池とした。

[0036] (実施例12、13)

実施例3において、組成物Aとしてそれぞれ、 $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ を用いた。これらの材料は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と $\text{Co}_3\text{O}_4$ と $\text{NiO}$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを、配合比を変えて混合し900℃で10時間焼成して得た。これ以外は実施例3と同様の電池を作製し、これらを実施例12、13の電池とした。

[0037] (比較例1)

実施例3において、正極活物質として、組成物Aである $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ のみを用いて実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例1の電池とする。

[0038] (比較例2)

実施例3において、正極活物質として $\text{LiMnO}_2$ のみを用いて実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例2の電池とする。

[0039] (比較例3)

実施例3において、組成物Aを $\text{LiCoO}_2$ として実施例3と同様の電池を作製した。これを比較例3の電池とする。

[0040] 上述した各電池の仕様と、以下の評価による評価結果を(表1)に示す。なお、(表1)には以下のようにして実施した電池特性の評価結果を合せて示している。

[0041] [表1]

	組成物A組成	組成物B組成	組成物B 添加量 (重量部)	100W 放電 容量 (%)	最高 到達 温度 (℃)	容量 維持率 (%)	放電時 変曲 電圧 (V)
実施例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	10	95	75	65	3.6
実施例2	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	10	95	73	67	3.3
実施例3	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例4	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	75	70	70	3.0
実施例5	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例6	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	70	70	3.0
実施例7	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	2	98	74	65	3.0
実施例8	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	5	98	72	65	3.0
実施例9	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	20	92	67	75	3.0
実施例10	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例11	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例12	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
実施例13	$\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.30}\text{Al}_{0.10}\text{O}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	65	75	3.0
比較例1	$\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$	-	0	95	80	10	-
比較例2	-	$\text{LiMnO}_2$	100	20	35	100	-
比較例3	$\text{LiCoO}_2$	$\text{LiMnO}_2$	10	95	80	10	-

[0042] まず、高負荷での低出力放電特性を評価した。20℃の温度環境において、2.6Aの定電流で4.2Vまで充電した後、終始電流を0.26Aとして定電圧充電を行った。20分の休止後に、2.0Vに達するまで0.52Aの定電流放電を行った。これを第1サイクルとする。続いて第1サイクルと同条件で充電した後、20分休止し、2.0Vに達するまで100Wの定出力放電を行った。これを第2サイクルとする。その際の第1サイクル放電容量に対する第2サイクル放電容量の比率と、第2サイクル放電終了後の最高到達温度を調べた。また第1サイクルの放電時における放電電圧の変曲電圧を調べた。一例として実施例1と比較例1との、放電に伴う放電電圧と温度の変化を図2に

示す。

- [0043] 次に充放電サイクル特性を評価した。20℃の温度環境において、ハイレート放電特性の評価の第2サイクルと同条件の充放電を繰り返した。この1サイクル目に対する300サイクル目の放電容量比率を、容量維持率とした。
- [0044] (表1)に示すように、組成物Aとして、平均放電電圧の高い $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ に、平均放電電圧の低い $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ 、または $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ である組成物Bを添加した実施例1、2の電池は、比較例1に対して放電末期の電池発熱が少なくかつ長寿命である。また、比較例2に対して放電容量が大きくなった。
- [0045] 図2に示すように、比較例1の放電曲線は満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点11を1つだけ有する。変曲点11は $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。一方、実施例1の放電曲線は満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を3つ有する。1つめの変曲点10Aは $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。2つめの変曲点10Bは放電機構が $\text{Li}_{0.95}\text{CoO}_2$ の放電から $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ の放電に切り替わったことを示している。そして3つめの変曲点10Cは $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$ の放電が末期になり電圧降下の傾きが大きくなったために生じている。なお、平均放電電圧の低い活物質の平均放電電圧や添加量と放電終止電圧との関係によっては、3つめの変曲点10Cは出現しない場合もある。このように放電曲線が満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を2つ以上有することが好ましい。これにより図2に示すように放電末期における温度上昇が緩和される。
- [0046] 実施例3～13では、組成物Aとして、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.15 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.04 \leq z \leq 0.17$ )を用いた。これらの組成物Aに、平均放電電圧が2.5V～3.0Vと極めて低い $\text{LiMnO}_2$ を活物質全体の重量比

が2%～20%となるよう添加している。これらの電池は、比較例1に対してさらに放電末期の電池発熱が少なくかつ長寿命である。また比較例2に対しても放電容量が大きくなった。中でも組成物Aとして $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 0.98$ ,  $0.3 \leq y \leq 0.4$ ,  $0.3 \leq z \leq 0.4$ )を用いた実施例10、11、および $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$  ( $0.5 \leq x \leq 0.85$ ,  $0.15 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.04 \leq z \leq 0.17$ )を用いた実施例12、13は高負荷定出力での放電特性、充放電サイクル特性ともに優れている。

[0047] 以上のように、本発明の実施の形態における非水電解質二次電池によれば、放電末期の電圧低下が緩やかになり、電流増加に伴う電池の急激な温度上昇を緩和することができる。しかしながら、比較例2は放電電圧が低すぎるために大電流放電に適さないと考えられる。また実施例4はLiの比率が低すぎて不可逆容量が過剰となるために容量が低下し、これによって必然的に放電率が上昇して高負荷定出力での放電特性がやや低下したものの考えられる。さらに、比較例3については、電池容量が負極電位の上昇によって放電終了電圧に達することになり、正極2の電位変化による電圧制御の効果が得られない。

[0048] なお本実施の形態では定電力放電する場合について説明したが、定電流放電する場合にも組成物Aを低電位まで放電することが避けられるため、組成物Aの放電末期における発熱を抑制することができる。

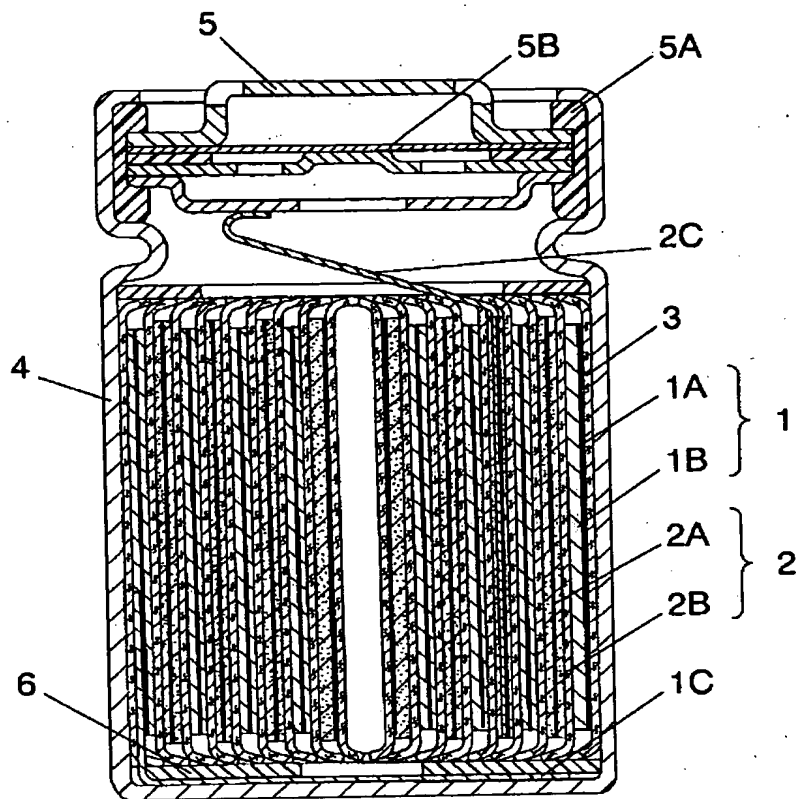
#### 産業上の利用可能性

[0049] 本発明の非水電解質二次電池によれば、高負荷放電の末期の電池発熱が抑制されるため、放電電流が大きく、かつ繰返し充放電サイクルを行う電動工具用電源などに好適であるため産業上の有用性は非常に大きい。

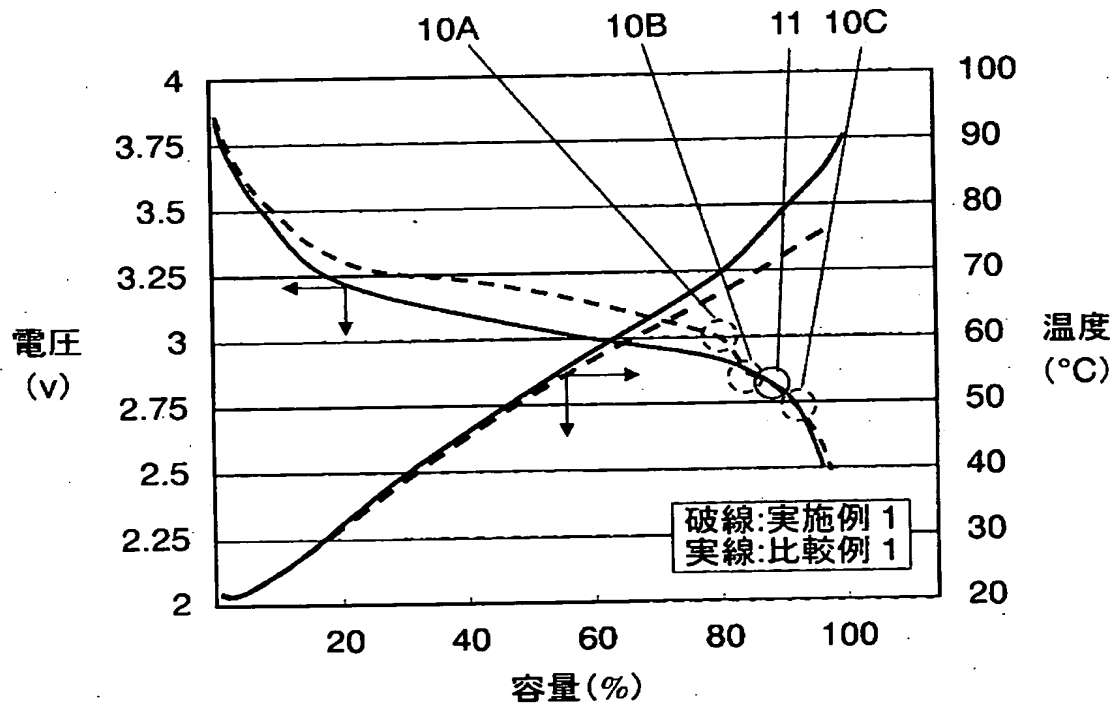
## 請求の範囲

- [1] リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、  
前記非水電解質二次電池の定出力放電時の放電曲線が、満充電状態での放電開始電圧から放電終止電圧までの間で得られる放電容量の放電末期の5%以上、20%以下の領域において、ステップ状の変曲点を2つ以上有することを特徴とする非水電解質二次電池。
- [2] リチウムイオンを吸蔵放出可能な複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、前記正極と前記負極とに介在するセパレータと、非水溶媒を含む電解液とを有する非水電解質二次電池であって、  
前記正極は、リチウム複合酸化物である第1活物質と、リチウム複合酸化物であり前記第1活物質より平均放電電圧の低い第2活物質とを正極活物質として含み、前記第2活物質の容量が前記正極活物質全体の5%以上、20%以下となるように添加されていることを特徴とする非水電解質二次電池。
- [3] 前記第1活物質は  $\text{Li}_x \text{MO}_2$  で表される組成物AであってMは3d遷移金属で、かつ  $0.9 \leq x \leq 0.98$  であり、前記第2活物質は  $\text{LiMnO}_2$  であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池。
- [4] 前記組成物Aは  $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_z \text{Co}_{1-y-z} \text{O}_2$  であって  $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、かつ  $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、かつ  $0.3 \leq z \leq 0.4$  であるか、 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Al}_z \text{Co}_{1-y-z} \text{O}_2$  であって  $0.9 \leq x \leq 0.98$ 、かつ  $0.3 \leq y \leq 0.4$ 、かつ  $0.3 \leq z \leq 0.4$  であるかの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300343

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/02(2006.01), H01M4/58(2006.01), H01M10/40(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62(2006.01), H01M10/36-40(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-134207 A (Sony Corp.), 30 April, 2004 (30.04.04), Claims 1, 2; Par. Nos. [0013], [0015], [0048] to [0051] & US 2004/76882 A1 & EP 1465271 A1 & WO 2003/63275 A1 & CN 1515041 A1	1, 2 3, 4
Y	JP 9-293538 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claim 3 & US 5871863 A & EP 762521 A2	3
Y	JP 2004-265806 A (Canon Inc.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claim 1; example 1 & US 2004/175628 A1	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 April, 2006 (06.04.06)Date of mailing of the international search report  
18 April, 2006 (18.04.06)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-76727 A (Sony Corp.), 23 March, 2001 (23.03.01), Par. No. [0003] & EP 1083615 A2 & CN 1287390 A	3
Y	JP 2004-362777 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 December, 2004 (24.12.04), Claim 2 (Family: none)	3, 4
Y	JP 2003-346799 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 05 December, 2003 (05.12.03), Claim 1 (Family: none)	3, 4
Y	JP 2004-335186 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claim 2 (Family: none)	3, 4
Y	JP 2003-173776 A (Sony Corp.), 20 June, 2003 (20.06.03), Full text & US 2004/58244 A1 & EP 1453126 A1 & WO 2003/49217 A1 & CN 1489796 A	4
Y	JP 2003-238165 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 27 August, 2003 (27.08.03), Claim 10; Par. No. [0001] & US 2003/82452 A1 & EP 1295851 A1 & WO 2002/40404 A1 & AU 1428902 A & CN 1418174 A	4
Y	JP 8-213015 A (Sony Corp.), 20 August, 1996 (20.08.96), Claim 1 (Family: none)	4
Y	JP 2004-335278 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claim 5; Par. No. [0055] (Family: none)	4
Y	JP 2004-235144 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Claim 12 (Family: none)	4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300343

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-7299 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 10 January, 2003 (10.01.03), Claims 1, 11, 13, 14; Par. Nos. [0056], [0060] to [0062], [0087]; Fig. 6 & US 2003/82448 A1 & EP 1267431 A1 & CN 1399364 A	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/02(2006.01), H01M4/58(2006.01), H01M10/40(2006.01)

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/00-4/62(2006.01), H01M10/36-40(2006.01)

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-134207 A (ソニー株式会社) 2004.04.30, 【請求項1】、【請求項2】、【0013】、【0015】、【0048】 - 【0051】 & US 2004/76882 A1 & EP 1465271 A1 & WO 2003/63275 A1 & CN 1515041 A	1, 2 3, 4
Y	JP 9-293538 A (富士写真フイルム株式会社) 1997.11.11, 【請求項3】 & US 5871863 A & EP 762521 A2	3
Y	JP 2004-265806 A (キヤノン株式会社) 2004.09.24, 【請求項1】、【実施例1】 & US 2004/175628 A1	3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.04.2006

国際調査報告の発送日

18.04.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

原 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-76727 A (ソニー株式会社) 2001. 03. 23, 【0003】 & EP 1083615 A2 & CN 1287390 A	3
Y	JP 2004-362777 A (日立マクセル株式会社) 2004. 12. 24, 【請求項 2】 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2003-346799 A (日本電池株式会社) 2003. 12. 05, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2004-335186 A (日立マクセル株式会社) 2004. 11. 25, 【請求項 2】 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2003-173776 A (ソニー株式会社) 2003. 06. 20, 全文 & US 2004/58244 A1 & EP 1453126 A1 & WO 2003/49217 A1 & CN 1489796 A	4
Y	JP 2003-238165 A (日立マクセル株式会社) 2003. 08. 27, 【請求項 10】、【0001】 & US 2003/82452 A1 & EP 1295851 A1 & WO 2002/40404 A1 & AU 1428902 A & CN 1418174 A	4
Y	JP 8-213015 A (ソニー株式会社) 1996. 08. 20, 【請求項 1】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2004-335278 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 11. 25, 【請求項 5】、【0055】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2004-235144 A (日亜化学工業株式会社) 2004. 08. 19, 【請求項 12】 (ファミリーなし)	4
X	JP 2003-7299 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 01. 10, 【請求項 1】、【請求項 11】、【請求項 13】、【請求項 14】、【0056】、【0060】 - 【0062】、【0087】、【図 6】 & US 2003/82448 A1 & EP 1267431 A1 & CN 1399364 A	1